Reaktion und Energieverbrauch der Fructose im kurzwelligen und mittleren Ultraviolett

---

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Günther Ehrhardt
aus Langenhain, Preussen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Reaktion und Energieverbrauch der Fructose im kurzwelligen und mittleren Ultraviolett

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel

von

Günther Ehrhardt
aus Langenhain, Preussen

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1938

Genehmigt von der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren *A. L. Bernoulli* und *Fr. Bürki*.

Basel, den 14. Dezember 1937.

Prof. Dr. *H. Zickendraht*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXI,
Fasciculus Quintus, 1938.

Reaktion und Energieverbrauch der Fructose im kurzwelligen und mittleren Ultraviolett.

1. Einleitung.

Untersucht wird:

1. Über das Gesamtspektrum:
   spektrographisch die allgemeine Absorption der Fructose.
2. Im mittleren und kurzwelligen Ultraviolett:
   a) Reaktionsgeschwindigkeit (RKG) und Nachwirkung bestrahlter Fructoselösungen als Funktion der Lösungskonzentration.
      α) In Abhängigkeit davon, ob frische oder mindestens 24 Stunden gestandene Lösungen verwendet werden (kurzwelliges Ultraviolett).
      β) In Abhängigkeit von der Färbungsintensität der Lösungen aus verschiedenen Packungen desselben Präparates. Mit einbezogen wird die Auswertung der spektrographisch erhaltenen Resultate (mittleres Ultraviolett).
   b) Beziehungen zwischen der Grösse der RKG plus Nachwirkung und der Anzahl eingestrahlter Quanten. Quantenausbeute.
   c) Kurzer Vergleich der im mittleren Ultraviolett (mUV) und im kurzwelligen Ultraviolett (kUV) erhaltenen Resultate.

2. Absorption.

Versuchsanordnung: Die Aufnahmen werden mit einem *Hilger*-Quarzspektrographen durchgeführt. Als Lichtquelle dient eine Quarzquecksilberlampe (Typ Jubiläumshöhensonne, SR 300, Original Hanau, Wechselstrom, 2,5 Amp., 225 Volt Aussenspannung, 140 V Lampenspannung). Verwendet wird „Fructose *Kahlbaum* reinst". Die zu untersuchenden Lösungen (in einer kreisrunden Küvette, Schichtdicke 1,1 cm, Durchmesser 4,8 cm mit planparallelen, aufgekitteten, 1 mm starken Quarzplatten vom Radius 2,5 cm) werden mit steigender Konzentration nacheinander in den Strahlengang eingeschaltet. Die angegebene Küvette wird zu sämtlichen Versuchen benutzt.

Belichtung 4, 8, 16 sek., Entwicklung $3^1/_4$ Min.

1. Aufnahme: In untereinander liegenden Spektren werden aufgenommen:

1-, 2-, 3-, 4-, 5-molare ungefärbte Lösungen. Anfang und Abschluss Spektrum des Quecksilberbogens (Aufnahme 1, siehe Tafel).

2. Aufnahme: Analog 1, aber stark gefärbte Lösung bis Molarität 3, mittelstark bis Molarität 5 (Aufnahme 2, siehe Tafel).

3. Aufnahme: Anfang und Abschluss Quecksilberbogenspektrum. 2-, 3-, 4-molare Lösungen mittlerer Färbung, abwechselnd unbelichtet und bis zur Entfärbung belichtet (Aufnahme 3, siehe Tafel).

Die Absorption der Fructose verläuft über das gesamte Ultraviolett[1]). Sie durchschreitet bei ca. 250 mμ ein erstes Minimum, steigt zum Maximum ca. 280 mμ, sinkt kontinuierlich ab und wird an der Grenze des Sichtbaren zu Null. Dieses Bild ergibt sich auch aus den Aufnahmen.

Dieses Absorptionsminimum bei 250 mμ kann aus der Annahme zweier verschieden absorbierender Formen der Fructose erklärt werden. Während die Ketoform fast nur Kohlenoxyd entwickelt (Pentitbildung durch Herauslösung der Ketogruppe[2]), entsteht aus der Cyclohalbacetalform auch Kohlendioxyd in geringer Menge. Die Gasanalyse ergibt Zunahme des Anteils Kohlendioxyd mit abnehmender Wellenlänge (3,2 % CO_2 bei 254 mμ, 1—1,7 % bei 313 mμ). Demzufolge ergibt sich, dass das Absorptionsspektrum der Cyclohalbacetalform gegenüber demjenigen der Ketoform offenbar stark nach dem kUV hin verschoben ist. Das Gesamtabsorptionsspektrum der Fructose erweist sich so als Überschneidung der Keto- und der Halbacetalformspektren derart, dass die Absorption der Ketoform, beginnend bei ca. 400 mμ, zwischen 280—290 mμ ein Maximum durchschreitet und nach kürzeren Wellen absinkt, während die Absorption der Halbacetalform im mUV beginnt und ihr Maximum erst bei ca. 230 mμ erreicht.

3. Apparatur und Methodik.

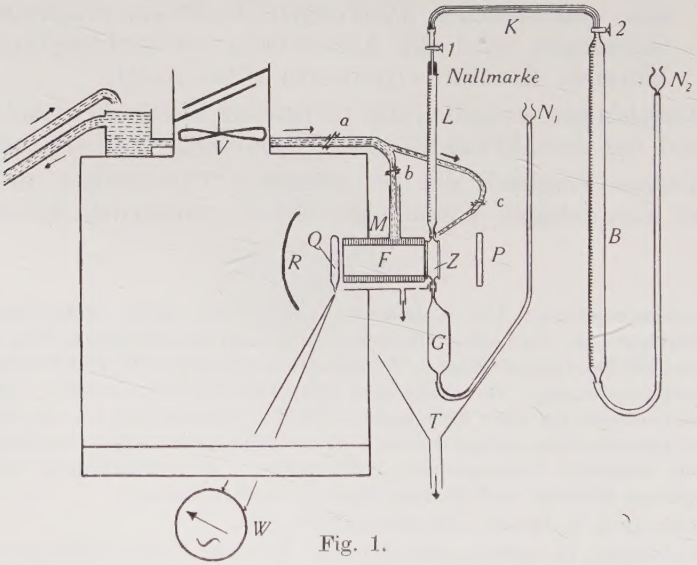
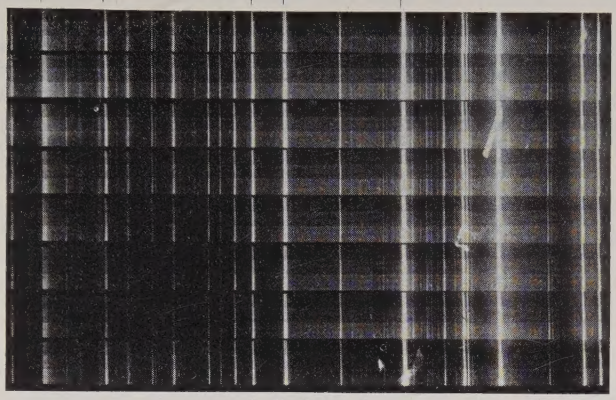


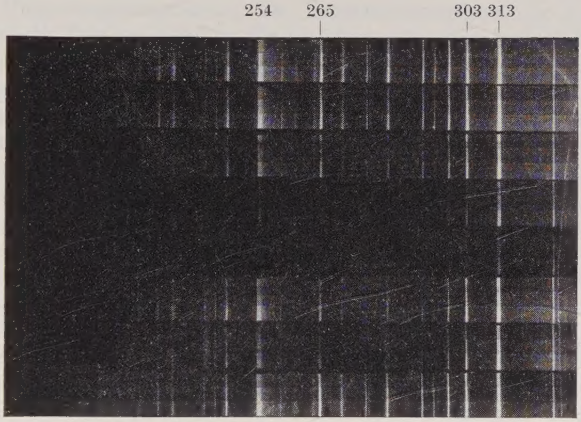
Fig. 1.

V	Ventilator	*Z*	Zersetzungsgefäss	*B*	Messbürette
R	Al-reflektor	*G*	Verdrängungsgefäss	*a b c*	Regulierquetschhähne
Q	Quecksilberdampflampe	*T*	Trichter	*L*	Messrohr
M	Metallmantel	*K*	Kapillare	*W*	Voltmeter(~)
F	Lichtfilter	*P*	Photogr. Kassette	N_1 N_2	Niveaugefässe

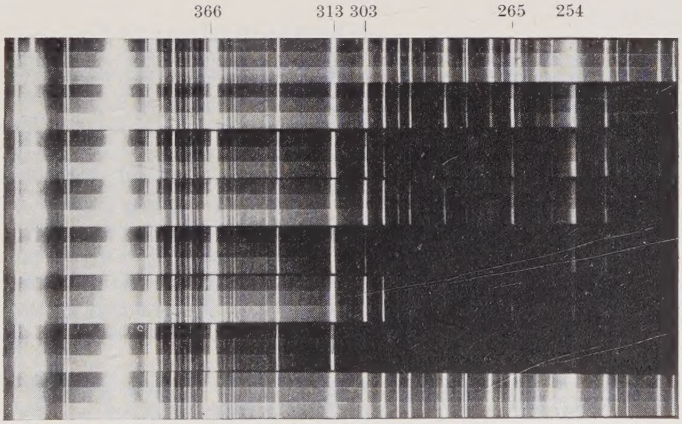
[1]) *Purvis*, Soc. **123**, 2515 (1923); *Niederhoff*, Z. physiol. Ch. **165**, 130 (1927).
[2]) *Berthelot* und *Gaudechon*, C. r. **160**, 440 (1915).



Aufnahme 1



Aufnahme 2



Aufnahme 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546701_0082

Das Licht einer Wechselstromquecksilberdampflampe (siehe Kapitel 2) Q passiert das wassergekühlte Lichtfilter F. Das so gereinigte und durch den Aluminiumreflektor R annähernd parallel gerichtete Lichtbündel durchschneidet die mit Fructoselösung gefüllte, ebenfalls wassergekühlte Zersetzungszelle Z (siehe Kapitel 2), in der ein Teil des Lichtes nach Massgabe der jeweils angewandten Konzentration absorbiert wird. Der Rest des Lichtes fällt auf das im Abstand 10 cm von der hinteren Wand der Zelle entfernte photographische Papier P, wo es der Fructosekonzentration umgekehrt proportionale Schwärzungen hervorruft.

Das durch die Zersetzung erzeugte Gas steigt im kalibrierten Messrohr L auf bis zur Nullmarke beim geschlossenen Hahn 1. Die verdrängte Flüssigkeit drückt in G das Quecksilber hinab. Durch allmähliches Senken des Niveaugefässes N_1 wird der steigende Druck in der Zelle dem äusseren Luftdruck angeglichen.

Zur Gasanalyse wird die Verbindung von L und B durch die Kapillare K gelöst, anstelle davon in B *Hempel*-Pipetten angesetzt und die Analyse auf übliche Art durchgeführt.

Die Lampe steht in einem lichtdicht schliessenden Metallkasten (60 × 60 × 60 cm). Er trägt einen mit Lichtschleuse versehenen Aufsatz, worin ein mit 110 V Drehstrom betriebener Ventilator V für Temperaturausgleich sorgt. Denn die Lampenintensität ist abhängig von der Umgebungstemperatur. Die Intensitätskonstanz der Lampe wird mittels eines direkt an die Pole geschalteten Wechselstromvoltmeters laufend kontrolliert.

Das Lichtfilter für das kUV *(Heraeus*, Hanau) ist ein mit Chlor und etwas Brom gefüllter Quarzzylinder von 5 cm Durchmesser und 5,5 cm Länge mit parallelen, verschmolzenen Verschlussplatten[1]). Seine Durchlässigkeit liegt zwischen 230 und 280 mμ. Obwohl die Möglichkeit der Isolierung von Hg 254 mμ gegeben ist[2]), wurde das angegebene Filter benutzt, um die RKG nicht unter bequem messbaren Betrag zu drücken.

Der Abstand Filter-Zelle beträgt 0, der Abstand Filter-Lampe 5 mm. Um alle Versuche bei Zimmertemperatur durchführen zu können, wurde eine Berieselungsanlage geschaffen, die gleichzeitig Filter und Zelle kühlt und mittels Regulierquetschhahnen eingestellt wird (siehe Skizze). Infolge des geringen Temperaturkoeffizienten 1,035[3]) erübrigt sich die Innehaltung einer genauen Temperatur. Sämtliche Versuche wurden bei ca. 20° durchgeführt.

Zum Auffangen des Gases wurde im kUV fast durchwegs ein in 0,1 cm³ eingeteiltes Messrohr von 10 cm³ Fassungsvermögen benutzt (in einigen Fällen 5 cm³), im mUV ein solches von 10 oder 20 cm³, je nach der zu erwartenden Gasmenge.

B war eine 5 cm³ Präzisionsbürette für kUV, eine 25 cm³ Bürette für mUV.

Versuchsmethodik.

Vor jedem Versuch wird die Apparatur auseinandergenommen, jedes Stück gründlich gereinigt und getrocknet. Darauf setzt man zusammen, füllt die Zersetzungsküvette mit der zu untersuchenden Fructosekonzentration bis zur Nullmarke von L und gleicht den Innendruck durch Verschieben von N_1 dem Aussendruck an. Dann wird Filter und Küvette durch die regulierbare Bewässerungsanlage gekühlt und Ventilator und Lampe (brennt in 5 min. ein) in Betrieb gesetzt. Kontrolle der Intensitätskonstanz durch stündliche Abmessungen am Voltmeter. Auch die während der Bestrahlungsdauer sich bildende Gasmenge wird stündlich festgestellt. Nach Belichtungsschluss wird das Gas nach B übergeführt, über Quecksilber abgelesen, nach L zurückgetrieben und über Nacht stehen gelassen, um die Nachwirkung zu erfassen. Am nächsten Tag wird die Gesamtgasmenge zuerst in L, dann wieder in B abgelesen und anschliessend analysiert.

---

[1]) *Weigert*, Optische Methoden d. Chemikers, S. 63 (Leipzig 1927).

[2]) Bei 6 at. Chlordruck bei Zimmertemp. *(Oldenberg*, Z. Physik **29**, 328 (1924)).

[3]) *Bertholet* und *Gaudechon*, C. r. **160**, 440 (1915).

Prinzip der Energiemessung.

Eine 6 × 9 Kassette wird senkrecht zur Strahlungsrichtung in 10 cm Abstand von der hinteren Wand der Zelle angebracht, so dass sie voll ausgeleuchtet wird. In diese Kassette P legt man ein *Gevaert*-Ronix Tageslichtkopierpapier[1]) und darauf einen gleich grossen, dünnen, schwarzen Karton, aus dem fünf parallel zum kürzeren Kassettenrand verlaufende schmale Rechtecke ($h \sim 1$ cm) geschnitten wurden, so dass an diesen Stellen das Papier frei in der Strahlung liegt. Eine Glasplatte bedeckt die Hälfte jedes freien Feldes. Durch Verschieben des Kassettendeckels werden die Felder in geometrischer Progression exponiert: 1, 2, 4, 8, 16 Min. kUV, 4, 8, 16, 32, 64 sek. mUV. So entstehen jeweils fünf gesetzmässig intensiver werdende Schwärzungen, die, mit dem *König-Martens*'schen Photometer[2]) ausgewertet, fünf ansteigende Schwärzungswerte ergeben. In einem Schwärzungs/log Zeit-Koordinatensystem (nach $S = -\log J$[3]) muss der Logarithmus der Zeit aufgetragen werden) lässt sich so die Schwärzungskurve konstruieren. Es ist also — Methode *Pfrunder-Bürki*[4]) — die Intensität konstant und die Exposition variabel.

Auf der durch Glas abgedeckten Feldhälfte erscheinen diejenigen Schwärzungen, die durch das vom Filter noch durchgelassene sichtbare Licht erzeugt werden (schwach im mUV, praktisch nichts im kUV, entsprechend der spektrographischen Prüfung der Filterabsorption). Diese Schwärzungswerte werden von den einzelnen Werten der Gesamtschwärzungen (freie Feldhälfte) abgezogen.

Während der 8, resp. 6 Stunden dauernden Belichtungen werden alle zwei Stunden 2—4 Aufnahmen gemacht. Es entstehen also 8—16, bzw. 6—12 Schwärzungskurven pro Versuch, aus denen das Mittel genommen wird.

Derart werden für jede angewandte Fructosekonzentration und für die vom Filter durchgelassene Gesamtintensität J_0 — es wird anstatt Fructoselösung destilliertes Wasser in den Strahlengang geschaltet — die dazugehörigen Schwärzungskurven aufgenommen (vgl. Tab. 1, Fig. 2). Aus der Differenz von zwei zu derselben Expositionszeit gehörenden Schwärzungen für J_0 und J entsteht das relative Mass der Absorption, d. h. des Energieverbrauches.

Zur Berechnung der Quantenausbeute wird die Kenntnis der in erg ausgedrückten absoluten Energie notwendig, weshalb die Schwärzungen auf absolutes Mass festgelegt werden.

Man ersetzt die Zersetzungszelle durch ein 9,2 cm langes Wasserfilter, dessen planparallele Quarzfenster die Ultravioletstrahlung ungehindert passieren lassen. Die grosse Schichtdicke des Wassers garantiert völlige Absorption der Wärmestrahlung. So erhält man wieder dieselbe Schwärzungskurve für J_0. Dann ersetzt man die Kassette durch eine Thermosäule und erhält $J_0 = 3{,}94 \times 604$ erg/sek. für kUV, da 1 Skalenteil = 604 erg ist und der Ausschlag nach Berücksichtigung von Reflexionsverlusten und vom Filter durchgelassener Fremdstrahlung im Mittel noch 3,94 Skalenteile beträgt.

J_0 ist ein konstanter Wert, die Grösse der das Chlorbromfilter passierenden Energie. J, die nach der Absorption noch durchgelassene Energie, hängt ab von der Schichtdicke $d = 1{,}1$ cm der Fructoselösung, ihrer Konzentration c und der Stärke ihrer Absorption, deren Mass der molare Absorptionskoeffizient k ist. Bei Gültigkeit des *Beer*'schen Gesetzes gilt

$$J = J_0 \times 10^{-kcd} \text{ und also } kcd = \log J_0 - \log J.$$

---

[1]) Beim Durchprobieren verschiedener Filme, Platten und Papiere ergab sich, dass die Verax-Diapositivplatte extra hart im kUV die Erscheinung der Solarisation in hohem Masse zeigte, was im sichtbaren Licht sonst nur eine Eigenschaft sehr hochempfindlicher Filme und Platten ist.

[2]) *Martens*, Physik. Z. **1**, 299 (1899); Phot. Korr. **1901**, 228.

[3]) *Eder*, Ein neues Graukeilphotometer, Halle 1920.

[4]) Helv. **13**, 246 (1930).

Da aber die Schwärzungen Intensitätslogarithmen sind, wird $k c d = S_0 - S$ oder

$$J = J_0 \times 10^{S - S_0}$$

Nach dieser Formel lässt sich auch bei Ungültigkeit des *Beer*'schen Gesetzes J berechnen.

Tabelle 1 gibt die Schwärzungsmittelwerte, wie sie für die jeweilige Konzentration (senkrechte Spalte) und Expositionszeit gefunden wurden. Figur 2 zeigt den Verlauf der aus diesen Schwärzungswerten erhaltenen Kurven.

Tabelle 1.

Mol	16′	8′	4′	2′	1′	S_0—S
0	0,325	0,283	0,226	0,176	0,120	
0,5	0,303	0,255	0,200	0,150	0,103	0,027
1	0,270	0,228	0,170	0,110	0,058	0,055
2	0,236	0,173	0,120	0,070	0,032	0,108
3	0,175	0,128	0,070	0,033	0,010	0,156
4	0,085	0,045	0,020	—	—	0,222
5	0,046	0,016	—	—	—	0,267

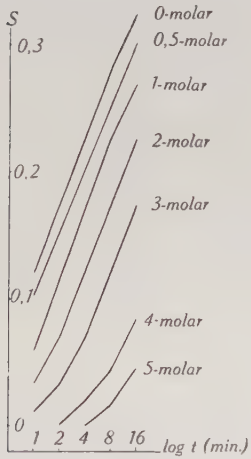


Fig. 2.

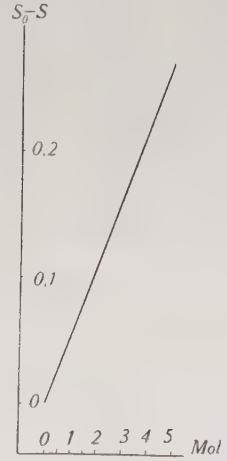


Fig. 3.

Aus diesen Werten bestimmt sich k zu 0,0500.

Fig. 3 zeigt die auf die Erhöhung der Konzentration bezogene Absorptionskurve der Fructose im kUV. Wegen der linearen Funktion von

$$k \qquad \frac{S_0 - S}{c \cdot d}$$

muss sie eine Gerade sein.

Mathematische Formulierung der Quantenausbeute bei monochromatischem Licht.

Anzahl der Quanten:

$$n \qquad \frac{E\,t}{h\,\nu} = \frac{E\,t\,\lambda\,10^{-7}}{hc}$$

Anzahl zersetzter Molekeln:

$$n' = \frac{v_0 N}{V}$$

Quantenausbeute:

$$\gamma = \frac{n'}{n} = \frac{\frac{v_0 N}{V}}{\frac{E\,t\,\lambda\,10^{-7}}{h\,c}} = \frac{N\,h\,c\,v_0}{E\,t\,\lambda\,10^{-7}\,V}$$

$E = F\,(J_0 - J)$ und folglich:

$$\gamma = \frac{Nhc}{F\,t\,\lambda\,10^{-7}\,V}\,\frac{v_0}{J_0 - J} = K\,\frac{v_0}{J_0 - J}$$

$$\gamma = K\,\frac{v_0}{J_0 - J}.$$

E, die eingestrahlte Energie, ist gegeben durch die getroffene Fläche F — 72,38 cm² und die Differenz auffallender und austretender Energie, J_0—J.

t, die Bestrahlungszeit 8, resp. 6 Stunden, h die *Planck*'sche Konstante, c die Lichtgeschwindigkeit, $\lambda \times 10^{-7}$ die in cm gemessene Wellenlänge, N die *Loschmidt*'sche Zahl, V das Normalvolumen in cm³, v_0 die durch die Reaktion entstandene Anzahl cm³ CO[1]).

4. Energie und Reaktion im kurzwelligen Ultraviolett.

Im komplexen Licht verhält sich nach *Berthelot* und *Gaudechon* die RKG verdünnter Lösungen 0,025—1-m.) proportional der Konzentration — Reaktion monomolekular — in konzentrierten Lösungen infolge Vollständigkeit der Absorption unabhängig von der Konzentration. Schätzung der Quantenausbeute auf ca. 0,7[2]).

In monochromatischem Licht ergibt sich:

---

[1]) 2. Das Licht ist nicht monochromatisch. Die Absorption erstreckt sich gleichmässig über alle Linien.

a) die einzelnen Linien bilden gleiche CO-Mengen pro Zeiteinheit, d. h. ihre Energieanteile sind einander gleich.

Gegeben sind q Linien. Aus der Voraussetzung folgt, dass an der Anzahl n' zersetzter Molekeln jede Linie zu gleichen Teilen mitwirkt. Dieser Anteil ist bei q Linien $\frac{1}{q}\,n'$. Daraus folgt:

$$\gamma = \frac{1}{q}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_1} + \frac{1}{q}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_2} + \cdots + \frac{1}{q}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_q} = \frac{n'}{q}\left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \cdots + \frac{1}{n_q}\right)$$

$$\gamma = \frac{v_0 N h c}{F t 10^{-7} V (J_0 - J) q}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \cdots + \frac{1}{\lambda_q}\right) \quad \gamma = \frac{K'}{q}\,\frac{v_0}{J_0 - J}\left(\frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_2} + \cdots \frac{1}{\lambda_q}\right)$$

b) Gegeben q Linien, die an der Anzahl n' zu ungleichen Teilen beteiligt sind. Die einzelnen Anteile seien $\frac{1}{k'}$, $\frac{1}{l'}$, $\cdots$ $\frac{1}{s'}$ Dann gilt:

$$\gamma = \frac{1}{k'}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_1} + \frac{1}{l'}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_2} + \cdots\frac{1}{s'}\cdot n'\cdot\frac{1}{n_q} = n'\left(\frac{1}{k' n_1} + \frac{1}{l' n_2} \cdots \frac{1}{s' n_q}\right)$$

$$\gamma = K'\,\frac{v_0}{J_0 - J}\left(\frac{1}{k'\lambda_1} + \frac{1}{l'\lambda_2} + \cdots + \frac{1}{s'\lambda_q}\right)$$

Ersetzt man $\frac{1}{k'}$, $\frac{1}{l'}$ usw., deren Summe 1 ergibt, durch ihre Dezimalbrüche k, l, usw., so erhält die Gleichung die Form:

$$\gamma = K'\,\frac{v_0}{J_0 - J}\left(\frac{k}{\lambda_1} + \frac{l}{\lambda_2} + \cdots + \frac{s}{\lambda_q}\right)$$

[2]) C. r. **156**, 707 (1913).

a) Reaktion.

Chlorbromfilter. Reaktionsbestimmend λ 254 mμ 8 Stunden Belichtung. 25 cm^3 Lösung. Gemessen wird die Absorption, die nach Belichtungsschluss erhaltene Gasmenge R, die Gesamtgasmenge $R + N$, die Nachwirkung N, die CO-Menge, die pro Stunde erhaltene Gasmenge h. Alle Messungen reduziert auf 760 mm, 0°. Sämtliche Resultate sind Mittelwerte aus zwei oder mehreren Kontrollversuchen.

Tabelle 2.

Mol	R	R + N	N	CO	%CO	h
0,5	0,96	1,38	0,42	1,19	86,9	0,28
1	1,63	2,21	0,58	1,97	89,3	0,34
2	3,00	3,74	0,74	3,43	90,7	0,59
3	3,11	4,24	1,14	3,92	92,7	0,56
4	3,98	4,85	0,88	4,46	92,4	0,64
5	3,35	4,11	0,76	3,96	96,5	0,50
			frische Lösungen			
Mol	R	R + N	N	CO	%CO	h
0,5	1,15	1,58	0,43	1,25	79,2	0,27
1	1,90	2,39	0,52	2,01	84,2	0,38
2	2,87	3,67	0,80	3,39	92,2	0,56
3	2,00	3,04	1,04	2,86	92,2	0,47
4	2,60	3,28	0,68	3,06	93,0	0,50
5	2,50	3,21	0,71	3,08	96,4	0,50
			gestandene Lösungen			

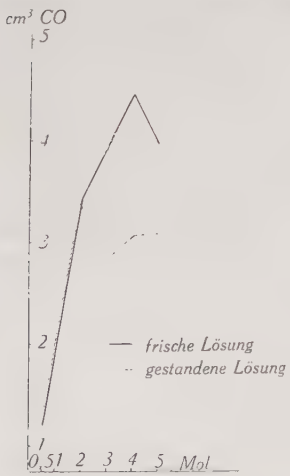


Fig. 4.
Geschwindigkeit der CO-Bildung (R + N) als Funktion steigender Konzentration (Nachwirkung eingeschlossen).

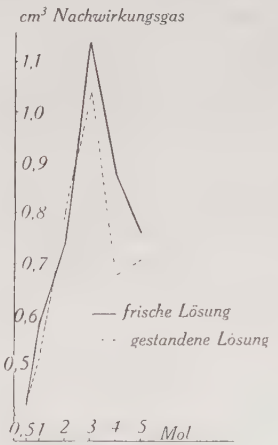


Fig. 5.
Nachwirkungskurve.

Es wird unter Luftausschluss (Quecksilber-Abschluss, siehe Skizze Fig. 1) und mit ausgekochtem Wasser gearbeitet. Der trotzdem verbleibende Anteil Luft wird gasanalytisch bestimmt.

Frische Lösungen.

Die RKG wird bedingt durch die Absorption, die Viskosität und die Wassereinwirkung.

Je höher die Konzentration, desto stärker wird naturgemäss auch die Absorption, d. h. desto mehr Molekeln sind pro Zeiteinheit befähigt, Strahlungsenergie aufzunehmen. Die Aufnahme von Zusatzenergie in Gestalt eines Energiequantums h_ν versetzt die Molekeln in einen erhöhten Schwingungszustand. Photochemischer Primärprozess:

$$C_6H_{12}O_6 + h\nu \rightleftarrows C_6H_{12}O_6^*$$

Dessen Auswirkung, das sekundäre Herauslösen der Ketogruppe, wird als RKG bestimmend messend verfolgt. Ob das Gefüge der getroffenen Molekel dem Energieanprall widersteht, hängt in hohem Masse davon ab, ob es ihr gelingt, durch Stoss mit einer zweiten, inaktiven Molekel ihre Energie in Form von Wärme abzugeben. Tritt ein solcher Stoss nicht rechtzeitig ein, so wird die Molekel unter Abgabe von Kohlenoxyd zerschmettert. Welche Art der Energieverwendung stattfindet und wie gross deren Anteil jeweils ist, gibt die Quantenausbeute an. Je grösser mit erhöhter Konzentration die Anzahl absorbierender, also Energie aufnehmender Molekeln wird, desto grösser wird ihre Zerfallswahrscheinlichkeit, aber auch, infolge der sich vermehrenden Zahl inaktiver Molekeln, die Wahrscheinlichkeit der Wärmeabgabe. Da beide Faktoren mit steigender Konzentration gleichmässig grösser werden, sich also immer ungefähr die Wage halten, wäre ein kontinuierliches Ansteigen der RKG-Kurve, eine Gerade zu erwarten. Die Quantenausbeute müsste, unabhängig von der Konzentration, immer denselben Wert besitzen, ohne aber jemals 1 erreichen zu können.

Ist hingegen die Fructosekonzentration gering, so sind die einzelnen Molekeln relativ weit voneinander entfernt. Damit wird, infolge der geringen Wahrscheinlichkeit zufälligen Zusammenpralls, die Zerfallsmöglichkeit gross. Die RKG und somit auch die Quantenausbeute müssen relativ hohe Beträge aufweisen.

Mit steigender Konzentration rücken die Molekeln zusammen. Dies bewirkt erstens Vergrösserung der Zahl der Zusammenstösse unter Wärmeabgabe, zweitens erhöhte Möglichkeit des Zusammenschlusses von Molekeln zu grösseren Verbänden, die natürlich widerstandsfähiger gegen den Angriff der Strahlungsenergie sind. Derart entsteht das Kurvenbild Fig. 4 als Kombination reaktionsfördernder Absorption und reaktionshemmender Konzentrationserhöhung.

Ausserdem beeinflusst die steigende Viskosität den Reaktionsverlauf. In dem Masse, wie die Lösung zähflüssiger wird, steigt die

Bewegungsträgheit der Molekeln und damit, zufolge der verlängerten Zeitspanne bis zu zwei Zusammenstössen, die Zerfallswahrscheinlichkeit. Andererseits verläuft aber aus demselben Grund der Austausch aktivierter und inaktiver Molekeln langsamer. Da mit ansteigender Konzentration die Absorption zunehmend in den vorderen Flüssigkeitsschichten stattfindet, weiterhin die die natürliche Rührung verursachenden Gasblasen langsamer und vorwiegend auch in den vorderen Schichten aufsteigen, wird durch die sinkende Austauschgeschwindigkeit eine Verarmung dieser absorbierenden Schichten an zerfallsfähigen Molekeln erzeugt, deren Ausgleich mit steigender Konzentration und Viskosität immer schwerer erfolgt und reaktionshemmend in Erscheinung tritt.

Gestandene Lösungen.

Lässt man die Lösungen vor der Bestrahlung einen Tag stehen, so wird mit zunehmender Konzentration die Möglichkeit des Zusammentretens einzelner Molekeln und kleiner Molekelgruppen zu grösseren Verbänden gesteigert. Während aber in verdünnteren Lösungen dieser Zusammenschluss nur beschränkt vorliegt, steigt er mit Konzentrationserhöhung wegen der abnehmenden Bewegungsenergie (Viskosität!) in weit höherem Masse, als der Konzentrationszunahme entsprechen würde[1]). Diese Verbände widerstehen auch der Energie des kUV und geben sie als Wärme wieder ab, was Verkleinerung der RKG bedeutet (vgl. Fig. 4).

Nachwirkung.

Es bildet sich nach Belichtungsschluss noch eine gewisse Gasmenge, deren pro Zeiteinheit entstehende Menge rasch abnimmt, aber erst nach Stunden Null wird. Sie beträgt ca. 25 % des Gesamtgases unabhängig von Konzentration und Wellenlänge.

Nach *Cantieni*[2]) ist die Nachwirkung zurückzuführen auf die nachträgliche Zersetzung von Fructosemolekeln, aktiviert durch Aufnahme eines Energiequants.

Jedenfalls tritt beim Zusammenstoss zweier noch aktivierter Molekeln Zersetzung ein, die aber allmählich — anfangs schnell, später langsam — infolge der fortschreitenden Verarmung der Lösungen an noch aktivierten Molekeln, zu Null absinkt.

Nach Massgabe des Konzentrationsanstiegs vermehrt sich, nach dem Gleichgewicht

$$C_6H_{12}O_6 + h\nu \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6^*,$$

auch die zu seiner Erhaltung nötige Anzahl aktivierter Molekeln. Zerfallen diese nicht sofort, so müssen sie sich bis zu einer bestimmten

[1]) Allerdings offenbar nur bis zu einem Gleichgewicht. Denn es konnte kein Unterschied der RKG nach einem oder mehreren Tagen Stehenlassen der Lösungen festgestellt werden. Auch die Kurvenkonstanz bei hoher Konzentration spricht dafür.

[2]) Helv. **19**, 270 (1936).

Grenzkonzentration anreichern, oberhalb welcher Zerfall stattfindet. Die Grenzkonzentration ist proportional der Gesamtkonzentration aktivierter Fructose, d. h. die Nachwirkung müsste kontinuierlich ansteigen.

Das Gleichgewicht wird jedoch auch von der Gesamtkonzentration der Fructose bestimmt und somit von der steigenden Wahrscheinlichkeit des Zurückfallens schon aktivierter Fructose durch Transformation der Quantenenergie in Wärme. Damit sinkt die Grenzkonzentration.

Die Kombination beider Vorgänge ergibt die Kurve Fig. 5. Im Prinzip ähnlicher Verlauf wie Kurve Fig. 4, infolge des ursächlichen Zusammenhanges der die beiden Reaktionen veranlassenden Einflüsse.

b) Energie.

Es wurde angegeben:

$\gamma = K \frac{v_0}{J_0 - J}$, wobei $J_0 = 604$ erg $\times$ 3,94 Skalenteile = Konstans

und $J = 604$ erg $\times\ u$ Skalenteile

Es ist u eine Zahl $< 3{,}94$

Zugrundegelegt wird $\lambda = 254$ mμ

$$\gamma = \frac{N h c}{F t \lambda \cdot 10^{-7} V} \cdot \frac{v_0}{604\ (3{,}94 - u)} =$$

$$= \frac{6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}55 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{72{,}38 \cdot 2{,}88 \cdot 10^4 \cdot 254 \cdot 10^{7-} \cdot 2{,}241 \cdot 10^4 \cdot 604} \cdot \frac{v_0}{3{,}94 - \mu}$$

$\gamma = 0{,}166 \cdot \frac{v_0}{3{,}94 - u}$ Setzt man für v_0 die zu jeder Konzentration gehörenden erhaltenen CO-Mengen und für u die Numeri der aus $\log u = \log 3{,}94 + (S — S_0)$ berechneten Logarithmen ein, so erhält man für jede Konzentration die Quantenausbeute (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Mol	log u	u	3.94-u	v_0	γ	v_0	γ
0,5	0,5682	3,70	0,24	1,19	0,82	1,25	0,96
1	0,5403	3,47	0,47	1,97	0,70	2,01	0,71
2	0,4871	3,07	0,87	3,43	0,65	3,39	0,65
3	0,4393	2,75	1,19	3,92	0,53	2,86	0,42
4	0,3766	2,38	1,56	4,46	0,47	3,06	0,33
5	0,3284	2,13	1,81	3,96	0,36	3,08	0,28
	frische und gestandene Lösungen			frische Lösungen		gestandene Lösungen	

Aus der Tabelle ersieht man die Konzentrations- und Lagerungsabhängigkeit der Quantenausbeute, die nach

$$\gamma = K \frac{v_0}{J_0 - J}$$

proportional der Grösse der RKG ist. Die die RKG beeinflussenden Faktoren gelten also auch für die Deutung der mit steigender Konzentration absinkenden Quantenausbeuten.

5. Energie und Reaktion im mittleren Ultraviolett.

Als Lichtfilter dient eine in Form, Material und Grösse der Zersetzungszelle gleiche Küvette, gefüllt mit 0,002-n. Kaliumchromat. 313 mμ geht ungeschwächt, 303 mμ geschwächt durch, absorbiert wird das gesamte lang- und kurzwellige Ultraviolett, stark absorbiert wird Violett, schwach dagegen Blau, was bei den Schwärzungsaufnahmen berücksichtigt wird.

Versuchsanordnung und -methodik wie beschrieben. Aus äusseren Gründen wurde die Belichtungszeit von acht auf sechs Stunden herabgesetzt. Es gelten infolge der gleichen Absorption des Papieres in beiden Gebieten dieselben Schwärzungsbedingungen wie im kUV.

a) Reaktion.

Fructose „*Kahlbaum*" purissime. Untersucht werden drei Packungen à 250 g verschiedenen Färbungsgrades ihrer Lösungen. Geprüft wurde auf CO_2, O_2, CO, H_2. Gasvolumina 0°, 760 mm. Mittelwerte der Einzelversuche.

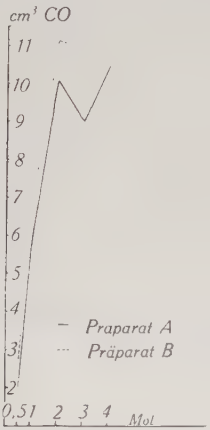


Fig. 6.

RKG-Kurven, bezogen auf CO für Präparat A und B (P_A, P_B).

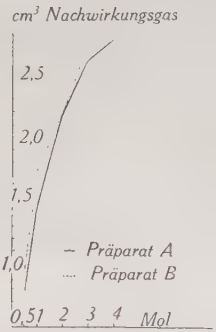


Fig. 7.

Entsprechende Nachwirkungskurven.

Im mUV ist die RKG von der Dauer des Stehenlassens der Lösungen nicht abhängig, hingegen von der Art des Präparates.

Die Lösungen reinster Fructose aus verschiedenen Packungen erwiesen sich als unterschiedlich intensiv gelblich gefärbt, was nicht die Absorption, aber die RKG und damit die Quantenausbeute beeinflusste. Da die gesamte Apparatur vor jedem Versuch einer gründlichen Reinigung und Trocknung unterzogen wurde, kann die Tatsache der wechselnden RKG — die sich umgekehrt proportional der Färbungsintensität verhält — nicht zufällig hinzugetretenen, die Reaktion beeinflussenden Verunreinigungen zugeschrieben werden, sondern liegt im Präparat begründet.

Tabelle 4.

Präparat A					
Mol	R	R + N	N	CO	%CO
0,5	1,64	2,40	0,77	1,98	82,8
1	4,79	6,23	1,44	5,74	92,3
2	8,47	10,65	2,18	10,09	94,8
3	6,91	9,52	2,61	9,07	95,4
4	8,30	11,08	2,77	10,51	94,9
Präparat B					
Mol	R	R + N	N	CO	%CO
0,5	2,97	3,83	0,86	2,74	76,9
1	5,77	7,51	1,75	6,64	88,4
2	9,58	11,78	2,21	11,12	94,4
3	8,91	11,73	2,75	10,88	92,8
Präparat C					
Mol	R-	R + N	N	CO	%CO
3	15,58	19,56	3,99	19,04	97,3
4	16,00	20,41	4,41	19,86	96,9

Würde die Absorption sich mit Zunahme der Lösungsfärbung, d. h. Abnahme der RKG abschwächen, so wäre nach

$$\gamma = K \frac{v_0}{J_0 - J}$$

die Quantenausbeute für alle Präparate ungefähr dieselbe, da eine Schwächung der Absorption als Verkleinerung des Nenners in Erscheinung tritt. Gleichzeitig verkleinert sich der Zähler v_0 durch das entsprechende Sinken der RKG, sodass der Quotient ungefähr derselbe bleibt.

Die tatsächlichen Verhältnisse liegen zunächst gerade umgekehrt. Zunahme der Lösungsfärbung und damit verbundenes Abfallen der RKG, also Verkleinerung von v_0, geht anfänglich gemeinsam mit Vertiefung der Absorption, also Vergrösserung von $J_0 - J$.

Läge der erste Fall vor, Schwächung der Absorption und Abnahme der RKG mit zunehmender Lösungsfärbung, so wäre anzunehmen, dass das färbende Agens aktiv in dem Sinn in die Reaktion eingreift, dass es durch Beeinflussung oder Verbindung mit Fructosemolekeln die Zahl absorbierender und damit reaktionsfähiger Mo-

lekeln herabsetzt, was äusserlich durch Absorptions- und RKG-Verkleinerung zum Ausdruck käme.

Würde die Gesamtreaktion nicht nur anfänglich im Sinne der Verminderung der RKG, verbunden mit Verstärkung der Absorption bei Färbungszunahme verlaufen, so ergäbe sich, dass die färbende Komponente durch Anwesenheit von Absorptionsbanden im Ultraviolett einen Teil der eingestrahlten Energie selbst verbraucht und so nur der Rest der Fructoseabsorption zugute käme, was Verminderung der RKG bedeutet.

In beiden Fällen würde also die färbende Komponente bestimmend in den Reaktionsverlauf eingreifen.

Das erscheint unwahrscheinlich, denn in einem als reinst bezeichneten Präparat fällt die Konzentration eventueller Beimengungen unter messbaren Betrag, wodurch ein Eingriff in den Reaktionsmechanismus ausscheidet.

Die Bedeutung der Färbung ist eine andere.

Druckt man das Absorptionsspektrum gefärbter, d. h. unausgeblichener Lösungen, so steigt mit der Färbungsintensität auch der Grad der Absorption (Aufnahme 2, 2. Kapitel). Bleicht man durch kurzes Bestrahlen diese je nach Präparat verschieden gefärbten Lösungen aus und nimmt dann ihr Spektrum auf, so stellt man zwar eine Vertiefung der Absorption, jedoch keine Verschiedenheit mehr fest (Aufnahme 3). Auch die für die einzelnen Präparate erhaltenen Schwärzungen unterscheiden sich innerhalb der Grenzen normaler Schwankungen nicht voneinander.

Infolgedessen ist die RKG eine Funktion der von Präparat zu Präparat verschiedenen Färbung, die Absorption hingegen nicht.

Die Erklärung der etwas verwickelten Vorgänge muss auf den Fabrikationsprozess zurückgreifen.

Fructose wird durch Hydrolyse von Rohrzucker gewonnen. Während sich die eine Komponente, Glucose, leicht abtrennen und reinigen lässt, gelingt dies schwer bei der Fructose. So wird man schon bei der fabrikmässigen Reinigung nicht unter durchwegs gleichen Bedingungen arbeiten können, sodass dadurch die Präparate ungleichartig werden, wenn vielleicht auch nur in ihrem photochemischen Verhalten. Die wechselnd intensive Gelbfärbung konzentrierter Lösungen ist wohl zurückzuführen auf nicht ganz gleichmässige Erwärmung während der Herstellung, wobei sich mehr oder weniger Kohlenstoff bildet, der, kolloidal gelöst, der Lösung den Färbungsgrad verleiht. Erhöhte Erwärmung der Fructose bedingt nicht allein die durch Kohleausscheidung erzeugte stärkere Färbung — bedeutungslos infolge der Inaktivität und geringen Konzentration der Kohle —, sondern offenbar auch Zusammenschluss der Einzelmolekeln zu grösseren, stärker absorbierenden und widerstandsfähigeren Komplexen (Karamelisierung).

Hierdurch, durch die erhöhte Absorptionsfähigkeit und die mit dem Färbungsgrad steigende Widerstandsfähigkeit gegen Quantenstösse erklärt sich der Anfangszustand vertiefter Absorption bei Färbungszunahme. Während es aber der kräftigeren Quantenenergie des kUV gelingt, solche Verbände zu zerschlagen (ihre Grösse muss sich durch Stehenlassen der Lösungen weiter erhöhen, um auch der kurzwelligen Energie Widerstand leisten zu können), ist dies den kleineren, weniger energischen Quanten des mUV nicht mehr möglich. Daher kann ein präparatabhängiger Unterschied der RKG im kUV nicht mehr festgestellt werden.

Hinzu tritt ein zweiter Umstand, der den spektrographisch und energetisch gemessenen Endzustand der für jedes Präparat gleich grossen Absorption bedingt.

Löst man Fructose in Wasser auf, so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen Keto- und Halbacetalform[1]), das stark zugunsten der Halbacetalform verlagert ist. Bestrahlt man aber die Fructoselösung mit ultraviolettem Licht, so verschiebt sich das Gleichgewicht offenbar auf die Seite der viel kräftiger reagierenden und absorbierenden Ketoform und bleibt konstant, unabhängig von der Art der Fructose. Hier handelt es sich um ein photochemisches Gleichgewicht, das nicht von der Anzahl vorhandener Molekeln, sondern von der eingestrahlten Energiemenge bestimmt wird und das infolge der Konstanz von J_0 selbst innerhalb einer gegebenen Fructosekonzentration konstant bleiben muss, unabhängig von dem jeweils vorhandenen Anteil zusammengeschlossener Molekeln.

So ergibt sich der Endzustand. Das Verschieben des photochemischen Gleichgewichtes nach der kräftiger absorbierenden Ketoform hin führt zur endgültigen Vertiefung und zu einer durch die Energiekonstanz von J_0 gegebenen, für alle Präparate gleichen Absorption. Die präparatabhängige Anzahl Molekelkomplexe bedingt die jeweils vorhandene RKG, die mit steigender Komplexzahl und damit zunehmender Färbungsintensität durch alle Konzentrationen hindurch kleiner werden muss.

Wenn also, wie angenommen, mit fortschreitender Reaktion eine Gleichgewichtsverschiebung auf Seite der Ketoform stattfindet, so muss, infolge des nach längeren Wellen hin verlagerten Absorptionsspektrums dieser Form, im fortgeschrittenen Reaktionsverlauf auch die Absorption in erhöhtem Masse in längeren Wellen, also gegen das mUV zu und in diesem selbst, vor sich gehen.

In der Tat ergibt Spektralaufnahme 3 dieses zu erwartende Bild. Vergleicht man nämlich das Spektrum ausgeblichener Lösungen mit

[1]) *B. Tollens*, Kurzes Lehrbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1914; *P. Karrer*, Lehrb. d. org. Ch., 3. Aufl., S. 322; *R. Cantieni*, Helv. **19**, 89 (1935).

demjenigen unausgeblichener, so erkennt man ausser der Absorptionsvertiefung, dass in ausgeblichenen Lösungen die längeren Wellen — etwa oberhalb 265 mμ — viel stärker angegriffen werden. So werden z. B. im Fall 3-m.Lösung die Linien unterhalb 254mμ nicht stärker absorbiert, während ab 254 mμ, dem ungefähren Überschneidungspunkt der Keto- und Halbacetalspektren (vgl. Kap. 2), die Absorption der entfärbten Lösung sehr viel tiefer greift als diejenige der noch gefärbten und sich bis ins mUV erstreckt.

Dies bestätigt auch die gebildete Kohlendioxydmenge, deren Anteil im kUV grösser ist als im mUV.

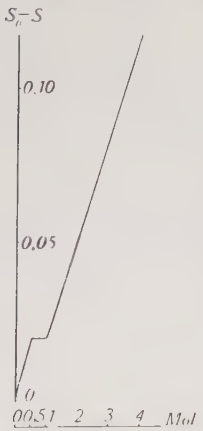
Nachwirkung analog kUV.

b) Energie.

Im mUV gilt das *Beer*'sche Gesetz unvollkommen. Die Grösse des Absorptionskoeffizienten k ist nicht eindeutig festgelegt. Trotzdem geschieht die Bestimmung der Quantenausbeute nach demselben Prinzip wie im kUV, da $J_0 \times 10^{-\text{kcd}} = J_0 \times 10^{S\text{-}S_0}$. Tabelle 5 gibt die Schwärzungswerte, Differenzen aus der Gesamtschwärzung und der bei längerer Exposition einwirkenden sichtbaren Strahlung (436 mμ).

Tabelle 5.

Mol	64″	32″	16″	8″	4″	$S_0 - S$
0	0,319	0,275	0,223	0,170	0,119	
0,5	0,310	0,259	0,210	0,150	0,098	0,0190
1	0,310	0,269	0,203	0,152	0,101	0,0190
2	0,275	0,226	0,181	0,126	0,077	0,0442
3	0,226	0,181	0,136	0,097	0,062	0,0905
4	0,198	0,155	0,107	0,083	0,057	0,1180



Absorptionskurve, bezogen auf Konzentrationserhöhung (vgl. Fig. 3).

Fig. 8.

Der Berechnung wird 313 mμ zugrundegelegt und es ergibt sich:

$$\gamma = 0{,}012 \frac{v_0}{3.94 - v}$$

Bezüglich Tabelle 6 vgl. das bei Tabelle 3 Gesagte.

Tabelle 6.

Mol	$3{,}94-u$	v_0	γ	v_0	γ	v_0	γ
0,5	0,17	1,98	0,11	2,76	0,20		
1	0,17	5,74	0,41	6,64	0,48		
2	0,38	10,09	0,32	11,12	0,35		
3	0,74	9,07	0,15	10,88	0,18	19,04	0,31
4	0,94	10,51	0,14			19,86	0,26
		Präparat A stark gefärbt		Präparat B mittelgefärbt		Präparat C ungefärbt	

Es versteht sich, dass bei färbungsabhängiger RKG, aber färbungsunabhängiger Absorption die Quantenausbeuten durch das Präparat bedingt werden und ihre Grösse umgekehrt proportional der Intensität der Lösungsfärbung ist. Leider konnten die Versuche in den Fällen P_B und P_C aus Mangel an Material nicht vollständig durchgeführt werden. Immerhin ersieht man an dem parallelen Kurvenverlauf von P_B zu P_A, dass auch bei höherer Konzentration eine grundsätzlich ähnliche Kurve zu erwarten ist, wie denn auch P_C sich erwartungsgemäss verhält.

6. Vergleich der im kurzwelligen und mittleren Ultraviolett erhaltenen Resultate.

Reaktion.

Infolge der geringeren Quantenenergie und der schwächeren Absorption ergibt die ca. 15mal grössere Linienstärke im mUV eine nur etwa 3 mal grössere RKG als im kUV.

Die auffallende Ähnlichkeit der RKG im mUV (vgl. Fig. 6) mit derjenigen gestandener Lösungen im kUV (vgl. Fig. 4) erklärt sich dadurch, dass dieselben Bedingungen vorliegen — mit wachsender Konzentration Anreicherung unzerlegbarer Molekelkomplexe, die im mUV von Anfang an, im kUV erst nach Stehenlassen der Lösungen gross und damit widerstandsfähig genug sind gegen den Quantenangriff.

Analog diesen erst nachträglich entstehenden Sekundärkomplexen verhalten sich die thermisch bei der Herstellung der Fructose entstehenden Primärkomplexe (vgl. Kap. 5a). Sie sind offenbar von solcher Grössenordnung, dass sie nur den weniger energischen Quanten des mUV widerstehen können. Folglich gibt es RKG-Unterschiede, bedingt durch diese in den einzelnen Präparaten in wechselnder Konzentration vorhandenen Primärkomplexe (wechselnde Intensität der Gelbfärbung!) nur im mUV.

Der prozentuale Anteil solcher Komplexe muss, ihrer Entstehung gemäss, für alle Konzentrationen derselbe sein, folglich auch

die Differenz ihrer Anzahl in einem Präparat mit höherem gegenüber einem solchen mit niedrigerem Prozentsatz. Dadurch erklärt sich der parallele Kurvenverlauf im mUV. Die Abweichungen nach Molarität 2 werden bedingt durch die bei steigender Primärkomplexzahl vergrösserte Möglichkeit der Anlagerung sekundärer Komplexe. Deshalb Kurvenabfall bei Präparaten grösserer Primärkomplexzahl.

Nachwirkung.

Das Grenzgleichgewicht unzerfallener aktivierter Fructose wird hergestellt durch das Gleichgewicht aktivierter und inaktivierter Fructose und ist innerhalb ihres Absorptionsbereiches unabhängig von der Wellenlänge. Denn mit Zunahme der Absorptionsfähigkeit erhöht sich die Zahl zerfallsfähiger Molekeln und damit die Grenzkonzentration. Im selben Masse erhöht sich aber auch die Wahrscheinlichkeit der Energieabgabe in Form von Wärme, d. h. des Zurückfallens in die inaktive Form. Da also mit der durch die Verkürzung der Wellenlänge bestimmten Absorptionszunahme auch die beiden, die Grenzkonzentration festlegenden gegenläufigen Prozesse sich äquivalent verstärken, bleibt der Endeffekt stets derselbe — die relative Grössenordnung der Grenzkonzentration und damit der Nachwirkung ist gleich für kUV und mUV.

7. Zusammenfassung.

1. Absorptionsaufnahmen ergaben, dass das Absorptionsspektrum der Fructose sich aus dem der Keto- und Halbacetalform zusammensetzt.

2. Eine auf Messung photographischer Schwärzungen beruhende Methode der Energiebestimmung wird beschrieben.

3. Untersuchungen im kUV ergaben Abhängigkeit der RKG hochkonzentrierter Lösungen von der Dauer ihres Stehenlassens, bewirkt durch die Bildung von widerstandsfähigen Molekelkomplexen. Die energetischen Versuche ergaben Abhängigkeit der Quantenausbeute von Konzentration und Stehenlassen der Lösungen im Sinne einer Verminderung mit zunehmender Fructosekonzentration.

4. Gleichartige Untersuchungen im mUV ergaben eine der Intensität der jeweiligen Lösungsfärbung umgekehrt proportionale RKG. Quantenausbeute anhängig von Konzentration und Präparat.

5. Vergleich der im kUV und mUV erhaltenen Resultate.

Curriculum vitae.

Am 13. Mai 1910 wurde ich, *Günther Adolf Emil Ehrhardt*, deutscher Staatsangehöriger aus Langenhain, Preussen, als Sohn des ehemaligen Kaufmannes Adolf Ehrhardt und der Paula Alexandra Ehrhardt, geb. Döring — beide z. Z. wohnhaft in Grainau/Garmisch — in Basel geboren. Dort besuchte ich zunächst das humanistische Gymnasium, dann die Obere Realschule und bestand im Herbst 1930 die Eidgenössische Maturität in Bern.

Das Wintersemester 1930/31 belegte ich an der Universität Basel, ging dann an die Technische Hochschule München (S.S. 1931 bis W.S. 1931/32) und anschliessend wieder an die Basler Universität, wo ich das Studium beendete (W.S. 1936/37).

In München hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Praktika der Herren Professoren und Dozenten: Manchot, Funk, Steinmetz, Boas, Krell, Zenneck, in Basel: Bernoulli, Fischer, Rupe, Hagenbach, Ritschl, Senn, Wehrli, Erlenmeyer, Bürki. Die Dissertation entstand unter der Leitung von Professor A. L. Bernoulli und wurde Ende 1936 abgeschlossen.